

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

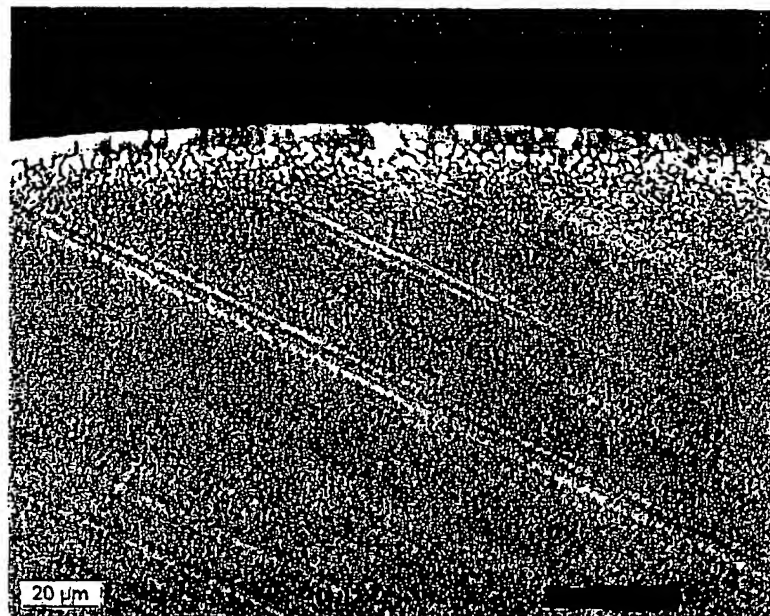
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031133 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29B 9/16, 13/02, 13/06 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CULBERT, Brent-Allen [NZ/CH]; Marktgasse 66, CH-9500 Wil (CH). CHRISTEL, Andreas [CH/CH]; Mettlenstrasse 22D, CH-9524 Zuzwil (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00504
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 2002 (12.09.2002) (74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Patentabteilung, CII-9240 Uzwil (CII).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) Angaben zur Priorität: 101 49 474.2 8. Oktober 2001 (08.10.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BÜHLER AG [CH/CH]; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: CONTROLLING THE CRYSTALLISATION OF POLYESTERS BY MEANS OF THE WATER CONTENT THEREOF
- (54) Bezeichnung: STEUERUNG DER KRISTALLISATION VON POLYESTER DURCH DEREN WASSERGEHALT



(57) Abstract: The invention relates to a method for crystallisation of an at least partly amorphous, thermoplastic polymeric material, obtained by solidification from a polymer melt, characterised in that the polymeric material is subjected to one or several conditioning steps before the crystallisation step, in which a controlled water content and/or a controlled water-content profile is established in the material, or the solidification from the polymeric melt occurs such that the polymeric materials have a defined starting water-content profile before the crystallisation step.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/031133 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *gemäss Regel 91 Absatz 1 Buchstabe f, mit einem Berichtigungsantrag*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Kristallisation eines zumindest teilweise amorphen, thermoplastischen polymeren Materials, das durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze gewonnen wurde, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation einem oder mehreren Konditionierungsschritten unterzogen wird, in denen ein kontrollierter Feuchtigkeitsgehalt und/oder ein kontrolliertes Feuchtigkeitsprofil in dem Material eingestellt wird bzw. indem das Verfestigen aus der Polymerschmelze derart erfolgt, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation ein definiertes Anfangs-Feuchtigkeitsprofil aufweist.

Steuerung der Kristallisation von Polyestern durch deren Wassergehalt

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Kristallisation eines zumindest teilweise amorphen, thermoplastischen polymeren Materials, das durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze gewonnen wurde, gemäss dem Oberbegriff von Anspruch 1 oder Anspruch 16.

Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, etc. werden durch Synthese in der Schmelze gewonnen. Das aus der Schmelze durch Verfestigung gewonnene feste Polyester- oder Copolyestermaterial liegt vorwiegend amorph in nachfolgenden Prozessen wie Spritzgiessen, Extrudieren, oder Thermoformung zu Fasern oder Artikeln wie Flaschenvorformlingen bearbeitet, wobei die Materialeigenschaften, wie z.B. Feuchtigkeit, Molekulargewicht oder Kristallinität in dazwischenliegenden Prozesse, wie z.B. Granulation, Lagerung, Kristallisation, Trocknung oder Festphasen-Nachkondensation, oft willkürlich oder unwillkürlich rein zufällig modifiziert werden.

Um die dazwischenliegenden Prozesse besser durchführen zu können, werden aus der Schmelzesynthese gewonnene oder durch Aufschmelzen rezyklierte Polyestermaterialien zunächst in Granulatform oder auch Strangform und Bandform verfestigt. Die Überführung in die feste Form kann dabei nach dem Verfestigen des polymeren Materials, wie bei der Stranggranulation, oder aus dem noch flüssigen Zustand mit anschliessender Verfestigung erfolgen, wie bei einer Pastillization oder in einer Prillturm. Die Verfestigung kann unter Wasser oder in einem Gasmedium wie Dampf, Luft oder Stickstoff stattfinden.

Die Lagerung des Granulates findet üblicherweise in einem Silo oder in Säcken unter unkontrollierten Bedingungen statt, bei denen die Verweilzeit, die Temperatur oder die relative Feuchtigkeit zufällig sind. In dieser Zeit kann das hygroskopische Polyestermaterial je nach Umgebung unkontrolliert Feuchtigkeit aufnehmen oder auch austrocknen.

Die Trocknung und die Festphasen-Nachkondensation finden üblicherweise kontinuierlich in einem Schacht oder batchweise in einem Taumeltrockner statt. Die flüchtigen Moleküle, wie z.B. Wasser und Ethylenglykol, werden in einem Taumeltrockner durch Vakuum und in einem Schacht durch einen heissen Gasstrom von Produkt entzogen. Die Trocknung verhindert einen Verlust an Molekulargewicht durch Hydrolyse, wenn das Material in einem Extruder wieder aufgeschmolzen wird. Die Festphasen-Nachkondensation führt zu besseren Produkteigenschaften durch eine Molekulargewichtszunahme. Die Trocknung und die Festphasen-Nachkondensation erfolgen üblicherweise oberhalb der Temperatur, bei der das Material zu kristallisieren beginnt, was einen Kristallisationsschritt zur Folge hat.

Die Kristallisation findet bei einer Temperatur über dem Glassumwandlungspunkt statt, wobei das Granulat in Bewegung gehalten werden muss, um eine Verklebung oder Zusammenbacken des Materials zu verhindern. Dies wird durch ein Medium, wie Luft, Stickstoff, Wasser oder Dampf in einem Fliessbett, durch ein mechanisches Rührwerk oder in einem Taumeltrockner durch Rotation erzielt. Bei diesen Kristallisationsprozessen werden demnach der zeitliche Verlauf der Einwirkungstemperatur und die Einwirkungsdauer bzw. die Verweilzeit der Pellets im Kristallisor eingestellt. Die Kristallisation erhöht den Klebrigkeitspunkt des Materials und verhindert ein Zusammenbacken oder eine Agglomeration des Materials in einer anschliessenden Trocknung oder Festphasen-Nachkondensation.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass während einer solchen Kristallisation trotz sorgfältiger Temperaturführung dennoch eine Agglomeratbildung durch mehrere Pellets und/oder eine Verformung von Pellets bis hin zu einem Aufplatzen von Pellets in dem Kristallisor stattfinden kann. Solche Agglomeratbildungen und Verformungen während der Kristallisation scheinen durch unsachgemässe Bedingungen während der Granulatbildung und/oder durch eine unsachgemässe Lagerung des Granulats vor der Kristallisation begünstigt zu werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, derartige Agglomerationen und Verformungen von Pellets aus kristallisierbarem thermoplastischem polymeren Material während einer Kristallisation bzw. Kristallisation der Pellets zu verhindern.

Diese Aufgabe wird gemäss Anspruch 1 oder 16 dadurch gelöst, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation einem oder mehreren Konditionierungsschritten unterzogen wird, in denen ein kontrollierter Feuchtigkeitsgehalt und/oder ein kontrolliertes Feuchtigkeitsprofil in dem Material eingestellt wird, bzw. indem das polymere Material durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze derart gewonnen wurde, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation ein definiertes Anfangs-Feuchtigkeitsprofil aufweist.

Es ist allgemein bekannt, dass Wasser einen Nukelierungseffekt in Polyester und Polymeren im allgemeinen verursacht, was einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben kann. Es hat sich nämlich überraschend gezeigt, dass durch die Einstellung des Feuchtigkeitsgehalts und/oder des Feuchtigkeitsprofils des Materials dessen anschließende Kristallisation und somit Eigenschaften wie Neigung zur Verklebung oder Verformung wesentlich beeinflusst werden können. Selbst die Reaktionsgeschwindigkeit einer möglichen weiteren Festphasen-Nachkondensation kann dadurch beeinflusst werden. So entstehen z.B. in denjenigen Bereichen des polymeren Materials mit höherer Feuchtigkeit relativ rasch viele kleine Kristalle jedoch mit kleinerer Kondensationsgeschwindigkeit in einer anschließenden Festphasen-Nachkondensation, während diejenigen Bereiche des polymeren Materials mit niedrigerer Feuchtigkeit relativ langsam wenig grosse Kristalle bilden, dafür aber mit einer grösseren Kondensationsgeschwindigkeit in einer anschließenden Festphasen-Nachkondensation gerechnet werden kann.

Bei dem polymeren Material kann es sich um ein Polykondensat wie Polyester oder Polyamid handeln, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, Polybutylenterephthalat oder ihre Copolymere, wobei diese aus Neumaterial und/oder auch aus recykliertem Material gewonnen worden sein können.

Zweckmässigerweise erfolgt jeder Konditionierungsschritt in einem Medium mit einem bestimmten Wassergehalt bei einer bestimmten Temperatur über einen bestimmten Zeitraum hinweg. Dies ermöglicht eine gezielte Diffusion in das polymere Material hinein (Befeuchtung) oder aus ihm heraus (Trocknung). Am Ende der Konditionierung er-

hält man somit eine definierte Feuchtigkeitsverteilung in dem polymeren Material. Vorzugsweise wird das polymere Material direkt nach dem Verfestigen in ein Medium zur Konditionierung eingebracht.

Das polymere Material kann vor der Konditionierung einen nicht-definierten Feuchtigkeitsgehalt und/oder ein nicht-definiertes Feuchtigkeitsprofil aufweisen.

Zweckmässigerweise ist zumindest ein Schritt zur Konditionierung des Materials ein Schritt zur Befeuchtung des polymeren Materials oder ein Schritt zur Trocknung des polymeren Materials, wobei die Konditionierung insbesondere einen Schritt zur Vortrocknung aufweist. Dadurch lassen sich z.B. bei Ausgangsmaterial mit unbekanntem Feuchtigkeitsgehalt und/oder unbekannter Feuchtigkeitsverteilung weitgehend bekannte Ausgangsbedingungen für die weitere Konditionierung schaffen.

Bei einer vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt der Schritt der Befeuchtung während 0.5min bis 4h, vorzugsweise 2min bis 30min, unter Wasser oder im Wasserdampf unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck oder während 15min bis 72h, vorzugsweise 4h bis 24h, im feuchten Gas, unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Feuchtigkeitsmenge.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt der Schritt der Vortrocknung während 1min bis 72h, vorzugsweise während 30min bis 24h, im trockenen Gasstrom unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Restfeuchtigkeitsmenge oder unter Vakuum unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck.

Zweckmässigerweise kann auch ein Schritt zur Konditionierung bei einer Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur des polymeren Materials stattfinden.

Das polymere Material kann auch durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze derart gewonnen worden sein, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation ein definiertes Anfangs-Feuchtigkeitsprofil aufweist. Dies erspart eine Vorab-Trocknung oder Vorab-Befeuchtung vor der eigentlichen Konditionierung.

Insbesondere kann das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials derart verlaufen, dass die Oberfläche des polymeren Materials einen niedrigeren Wassergehalt aufweist und das Zentrum einen höheren Wassergehalt aufweist. Möglich ist auch, dass das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials derart verläuft, dass das polymere Material ein konstantes Feuchtigkeitsprofil von der Oberfläche bis zum Zentrum aufweist. Das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials kann auch derart verlaufen, dass die Oberfläche des polymeren Materials einen höheren Wassergehalt aufweist und das Zentrum einen niedrigeren Wassergehalt aufweist. Der niedrigere Wassergehalt im Zentrum kann z.B. örtlich konstant sein, wobei sich die Oberfläche mit dem höheren Wassergehalt vorzugsweise um maximal 20% der Strecke von der Oberfläche zum Zentrum in das polymer Material erstreckt. All diese Einstellungen des Feuchtigkeitsprofils erfolgen bei ausreichend hohen Konditionierungstemperaturen relativ schnell. Die so gewonnenen inhomogenen Feuchtigkeitsverteilungen können somit ungewollte Diffusionsvorgänge, insbesondere von Wassermolekülen, in dem polymeren Material während seiner Lagerung weitgehend ausgleichen. Man könnte auch sagen, die Lagerung des polymeren Materials unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Wassergehalt der Luft, Lagerungsdauer) wird als Teil der Konditionierung betrachtet, so dass nach der Lagerung unter definierten Bedingungen die gewünschte Feuchtigkeitsverteilung im Material vorliegt.

Vorzugsweise erfolgt die anschliessende Kristallisation des polymeren Materials in einem heissen Gasstrom.

Zweckmässigerweise erfolgen die Schritte zur Konditionierung kontinuierlich, wobei insbesondere nach dem Schritt der Kristallisation ein Schritt zur Trocknung, Festphasen-Nachkondensation oder Festphasen-Polyaddition erfolgt.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung sowie aus Beispiel 1 und 2 anhand der Zeichnungen, wobei:

- Fig. 1 eine Polarisationsmikroskop-Schnittansicht der Kristallstruktur einer Probe bei einem ersten Versuch zeigt;
- Fig. 2 eine Polarisationsmikroskop-Schnittansicht der Kristallstruktur einer Probe bei einem zweiten Versuch zeigt; und
- Fig. 3 eine Polarisationsmikroskop-Schnittansicht der Kristallstruktur einer Probe bei einem dritten Versuch zeigt.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist z.B. ein Verfahren zum Behandeln kristallisierbarer Polymer-Materialien als Neumaterial oder als rezykliertes Material, insbesondere Polyester-Materialien wie PET oder RPET, mit den folgenden Schritten: Einleiten des Polymer-Materials in einen ersten Reaktionsraum, wobei es in dem ersten Reaktionsraum zumindest vorübergehend als Schmelze vorliegt; Formen und Abkühlen des geschmolzenen Polymer-Materials zu Einheiten aus verfestigtem Polymer-Material; Einleiten des verfestigten Polymer-Materials in einen zweiten Reaktionsraum zum Einstellen des Feuchtigkeitsgehaltes und/oder der Feuchtigkeitsverteilung der Einheiten aus verfestigtem Polymer-Material; und Einleiten des Polymer-Materials in einen dritten Reaktionsraum zum Kristallisieren des verfestigten Polymer-Materials der Einheiten. Vor dem Einstellen des Feuchtigkeitsgehaltes der Einheiten aus verfestigtem Polymer-Material in dem zweiten Reaktionsraum wird z.B. dem geschmolzenen Polymer-Material in dem ersten Reaktionsraum bis auf einen bestimmten Restwassergehalt das Wasser entzogen, indem z.B. zum Einstellen des Feuchtigkeitsgehaltes und/oder der Feuchtigkeitsverteilung der Einheiten aus verfestigtem Polymer-Material die geformten und verfestigten Einheiten aus Polymer-Material in dem zweiten Reaktionsraum einem Medium mit einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt und einer bestimmten Temperatur für eine bestimmte Zeitdauer ausgesetzt werden. Das Entziehen von Wasser aus dem geschmolzenen Polymer-Material in dem ersten Reaktionsraum erfolgt z.B. durch Vakuum-Schmelzeentgasung. Das Medium mit dem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt und der bestimmten Temperatur ist z.B. ein heisses Wasserbad, das z.B. unter Druck gesetzt und auf Temperaturen von mehr als 100°C gehalten wird, oder das Medium ist eine Atmosphäre mit überhitztem Wasserdampf. Als erster Reaktionsraum kommt z.B. der Prozessraum eines Polykondensationsreaktor, oder Extruders, insbesondere eines

Ringextruder, in Frage. Das geschmolzene Polymer-Material am Extruderende wird z.B. zu einem oder mehreren Strängen geformt, die dann abgekühlt und verfestigt werden. Das Abkühlen und Verfestigen der Stränge beim Eintritt in den zweiten Reaktionsraum erfolgt z.B. mittels des oben genannten Mediums. Der eine oder die mehreren Stränge werden z.B. kontinuierlich durch den zweiten Reaktionsraum befördert, wobei insbesondere die Strangführung derart erfolgt, dass sie einander nicht berühren. Die Stränge werden z.B. nach ihrem Durchlaufen des zweiten Reaktionsraumes zu Pellets geschnitten, oder sie werden nach ihrem Durchlaufen des zweiten Reaktionsraumes granuliert bzw. pulverisiert. Zum Einstellen des Feuchtigkeitsgehalts der Stränge werden z.B. der Strangdurchmesser, die Temperatur des Mediums, der Feuchtigkeitsgehalt des Mediums und die Einwirkungsdauer des Mediums auf die Stränge derart gewählt, dass sich eine homogene Feuchtigkeitsverteilung über das gesamte Strangvolumen ergibt. Das geschmolzene Polymer-Material kann am Extruderende auch zu einem oder mehreren Strängen geformt und zu Pellets geschnitten werden, die dann abgekühlt und verfestigt werden, wobei auch hier das Abkühlen und Verfestigen der Pellets beim Eintritt in den zweiten Reaktionsraum mittels des Mediums erfolgt. Die Pellets werden dabei kontinuierlich durch den zweiten Reaktionsraum befördert, und zwar vorzugsweise derart, dass sie einander nicht oder nur kurzzeitig berühren. Das Medium wird dabei ständig bewegt und durchmischt. Die Pellets können durch die Bewegung des Mediums in dem Medium verwirbelt werden. Ähnlich wie bei den Strängen werden für das Einstellen des Feuchtigkeitsgehalts der Pellets die Pelletgröße, die Temperatur des Mediums, der Feuchtigkeitsgehalt des Mediums und die Einwirkungsdauer des Mediums auf die Pellets derart gewählt, dass sich eine homogene Feuchtigkeitsverteilung über das gesamte Pelletvolumen ergibt oder dass sich eine inhomogene Feuchtigkeitsverteilung in dem Pelletvolumen ergibt. Die Einwirkungsdauer des Mediums auf die Pellets kann auch kleiner gewählt werden als die zum Erreichen einer gleichmässigen Feuchtigkeitsverteilung in den Pellets notwendige Einwirkungsdauer. Die Temperatur des Mediums und/oder der Feuchtigkeitsgehalt des Mediums werden z.B. im Verlaufe der Einwirkung des Mediums in dem zweiten Reaktionsraum derart verändert, dass sich ein mehr oder weniger stark befeuchtender Charakter oder ein mehr oder weniger stark entfeuchtender Charakter des Mediums ergibt. Insbesondere werden die Parameter Temperatur und Wassergehalt des Mediums im Verlaufe der Einwirkung derart verändert, dass das Medium zu Beginn der Einwirkung befeuchtend und gegen Ende der Einwirkung entfeuchtend wirkt,

oder dass das Medium zu Beginn der Einwirkung entfeuchtend und gegen Ende der Einwirkung befeuchtend wirkt. Der Behandlungsschritt in dem zweiten Reaktionsraum kann entweder chargenweise erfolgen, wobei die Veränderung der Parameter des Mediums im Verlaufe der Einwirkung zeitlich erfolgt, oder er kann kontinuierlich erfolgen, wobei die Veränderung der Parameter des Mediums im Verlaufe der Einwirkung örtlich entlang des Weges der Pellets durch den zweiten Reaktionsraum erfolgt. Der dritte Reaktionsraum ist z.B. der Prozessraum eines Kristallisators, insbesondere eines Mehrkassen-Kristallisators. An den Schritt des Kristallisierens in dem dritten Reaktionsraum kann sich ein weiterer Schritt zur Trocknung oder Festphasen-Nachkondensation in einem vierten Reaktionsraum anschliessen, bei dem es sich z.B. um den Prozessraum eines Festphasen-Nachkondensationsreaktors, insbesondere eines Schachtreaktors, handeln kann.

Beispiel 1

In einem zylindrischen Schachtreaktor von 80 mm Durchmesser wurde in drei unterschiedlichen Versuchen ca. 250g Polyethylenterephthalat-Granulat in amorphem Zustand auf einem Lochsieb eingefüllt und von einem nach unten gerichteten heissen Stickstoffstrom aufgeheizt und durchkristallisiert.

Das Granulat hat einen Durchmesser von 2 mm und eine Länge von 2.8 mm; das Schüttgewicht war 750kg/m^3 ; der Schmelzpunkt lag bei 254°C (im DSC bei 10°C/min bestimmt); die intrinsische Viskosität (IV) war $0,64\text{dl/g}$.

Vor dem Aufheizen des Granulats wurde es auf verschiedene Weisen vorbehandelt, um unterschiedliche Feuchtigkeiten und Feuchtigkeitsprofile zu erzeugen. Im ersten Versuch wurde das Granulat über eine Woche in Wasser gelegt und hatte eine gemessene Feuchtigkeit von 11%, bevor es kristallisiert wurde. Im zweiten Versuch wurde das Granulat über 2 bis 3 Wochen in der Umgebungsluft gelassen und hatte eine Feuchtigkeit von 0,453%. Im dritten Versuch wurde das Granulat über 60 Stunden bei 60°C unter getrocknetem Stickstoff getrocknet und hatte eine Feuchtigkeit von 0,015%.

In allen drei Versuchen wurde das Granulat bei 170°C Gastemperaturen über 45 Minuten kristallisiert. Danach wurde eine Probe genommen und von einem Granulat eine Dünnschicht von 3 µm vorbereitet. Die Kristallstruktur wurde unter einem Polarisationsmikroskop angeschaut. Die Probe vom ersten Versuch (Fig. 1) zeigte im Innern des Granulats eine einheitliche, aber unsichtbare, kleine Sphärolitgrösse von < 1 µm. Erst am Rand ist eine dünne Schale mit Sphäroliten von < 5 µm Grösse sichtbar. Die Probe vom zweiten Versuch (Fig. 2) zeigte eine ähnliche Struktur mit leicht grösseren Sphäroliten bis zu 10 µm am Rand. Die Probe vom dritten Versuch (Fig. 3) zeigte überraschenderweise eine einheitliche viel gröbere Sphärolitstruktur bis zu 20 µm quer durch das Granulat.

Beispiel 2

Das kristallisierte Granulat von den drei Versuchen in Beispiel 1 wurde weiter auf 210°C im Schachtreaktor aufgeheizt, damit eine Festphasennachkondensation stattfand. Proben wurden nach 8 und 24 Stunden genommen, um die intrinsische Viskosität (IV) und das Schmelzverhalten im DSC bei 10°C/min zu messen.

Die Resultate sind in der unten aufgeführten Tabelle zusammengefasst. Das Granulat vom letzten Versuch mit der tiefsten Feuchte, hatte den höchsten IV-Anstieg und das tiefste Schmelzverhalten von allen drei Versuchen.

Vorbehandlung & Feuchtigkeit	SSP-Verhalten		Schmelzverhalten			
	IV nach 8h	IV nach 24h	Beginn (Onset) nach 24h	Spitze nach 24h	Ende nach 24h	Energie nach 24h
[-]	[dl/g]	[dl/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1 Woche in Wasser, 11% Feuchte	0.849	1.18	238,2	245,3	267,0	58,5
2-3 Wochen in Umgebungsluft, 0.453% Feuchte	0.849	1.17	239,1	246,3	268,1	56,3
60 Stunden bei 60°C getrocknet, 0.015% Feuchte	0.869	1.20	238,2	244,7	263,5	56,1

Beispiel 3

In einem Mettler Differential Scanning Calorimeter (DSC), Typ 821 E, wurde ein Granulat vom gleichen Rohprodukt wie in Beispiel 1 gelegt und verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen, um unterschiedliche Feuchtigkeiten und Feuchtigkeitsprofile zu erzeugen, bevor das Granulat anschliessend bei 10°C/min in dem DSC-Gerät aufgeheizt wurde, um das Kristallisationsverhalten und das Schmelzverhalten zu bestimmen.

Als Vorbehandlung wurden alle drei Granulate zuerst bei 65°C für 72 Stunden in Stickstoff im DSC-Gerät getrocknet. Im ersten Versuch wurde dann das Granulat für 10 Minuten in kochendes Wasser gelegt, damit es viel Wasser aufnehmen konnte, ohne ersichtlich zu kristallisieren. Im zweiten Versuch wurde das Granulat nur für 1 Minute in kochendes Wasser gelegt, damit es nur am Aussenrand Wasser aufnehmen konnte. Im dritten Versuch wurde das Kristallisations- und Schmelzverhalten direkt nach dem Trocknen, praktisch ohne Wasser, gemessen.

Die Resultate sind in der unteren Tabelle dargestellt. Mit sinkender Feuchtigkeit begann die Kristallisation bei immer steigender Temperatur, und die Spitze wurde zu höheren Temperaturen verschoben. Mit sinkender Feuchtigkeit wurde der Beginn, die Spitze, und das Ende des Schmelzens zu tieferen Temperaturen verschoben, sowie auch die Schmelz-Energie.

Vorbehandlung	Kristallisationsverhalten			Schmelzverhalten			
	Beginn	Spitze	Energie Exothermie	Beginn (Onset)	Spitze	Ende	Energie Endothermie
[-]	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
72h bei 65°C & 10 Minuten in kochendes Wasser	99	133,8	17,6	239,4	254,0	274,2	37,2
72h bei 65°C & 1 Minuten in kochendes Wasser	111	142,2	24,1	241,2	253,3	268,8	34,7
72h bei 65°C	135	150,6	28,4	238,3	252,9	267,3	33,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kristallisation eines zumindest teilweise amorphen, thermoplastischen polymeren Materiales, das durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze gewonnen wurde, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation einem oder mehreren Konditionierungsschritten unterzogen wird, in denen ein kontrollierter Feuchtigkeitsgehalt und/oder ein kontrolliertes Feuchtigkeitsprofil in dem Material eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polymeren Material um ein Polykondensat wie Polyester oder Polyamid handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Polyethylenterephthalat, Polyethylnaphthalat, Polybutylenterephthalat oder ihre Copolymere handelt, wobei diese aus Neumaterial und/oder auch aus recykliertem Material gewonnen wurden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Konditionierungsschritt in einem Medium mit einem bestimmten Wassergehalt bei einer bestimmten Temperatur über einen bestimmten Zeitraum erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material direkt nach dem Verfestigen in ein Medium zur Konditionierung eingebracht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material vor der Konditionierung einen nicht-definierten Feuchtigkeitsgehalt und/oder ein nicht-definiertes Feuchtigkeitsprofil aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Schritt zur Konditionierung ein Schritt zur Befeuchtung des polymeren Materials ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung einen Schritt zur Vortrocknung aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt der Befeuchtung während 0.5min bis 4h, vorzugsweise 2min bis 30min, unter Wasser oder im Wasserdampf unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck erfolgt oder während 15min bis 72h, vorzugsweise 4h bis 24h, im feuchten Gas, unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Feuchtigkeitsmenge erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Schritte zur Konditionierung ein Schritt zur Trocknung des polymeren Materials ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt der Vortrocknung während 1min bis 72h, vorzugsweise während 30min bis 24h, im trockenen Gasstrom unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Restfeuchtigkeitsmenge oder unter Vakuum unter konstanten Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schritt zur Konditionierung bei einer Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur des polymeren Materials stattfindet.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material in eine Granulatform, Strangform oder Bandform überführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material nach dem Verfestigen in eine Granulatform überführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Material aus dem noch flüssigen Zustand in eine Granulatform überführt wird und anschliessend verfestigt wird.
16. Verfahren zur Kristallisation eines teilweise amorphen, thermoplastischen polymeren Materiales, das durch Verfestigen aus einer Polymerschmelze derart gewonnen wurde, dass das polymere Material vor dem Schritt der Kristallisation ein definiertes Anfangs-Feuchtigkeitsprofil aufweist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials derart verläuft, dass die Oberfläche des polymeren Materials einen niedrigeren Wassergehalt aufweist und das Zentrum einen höheren Wassergehalt aufweist.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials derart verläuft, dass das polymere Material ein konstantes Feuchtigkeitsprofil von der Oberfläche bis zum Zentrum aufweist.
19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das definierte Anfangs-Feuchtigkeitsprofil des polymeren Materials derart verläuft, dass die Oberfläche des polymeren Materials einen höheren Wassergehalt aufweist und das Zentrum einen niedrigeren Wassergehalt aufweist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der niedrigere Wassergehalt im Zentrum örtlich konstant ist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Oberfläche mit dem höheren Wassergehalt um maximal 20% der Strecke von der Oberfläche zum Zentrum in das polymer Material erstreckt.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation des polymeren Materials in einem heissen Gasstrom erfolgt.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte zur Konditionierung kontinuierlich erfolgen.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Schritt der Kristallisation ein Schritt zur Festphasen-Nachkondensation oder Festphasen-Polyaddition erfolgt.

Fig. 1

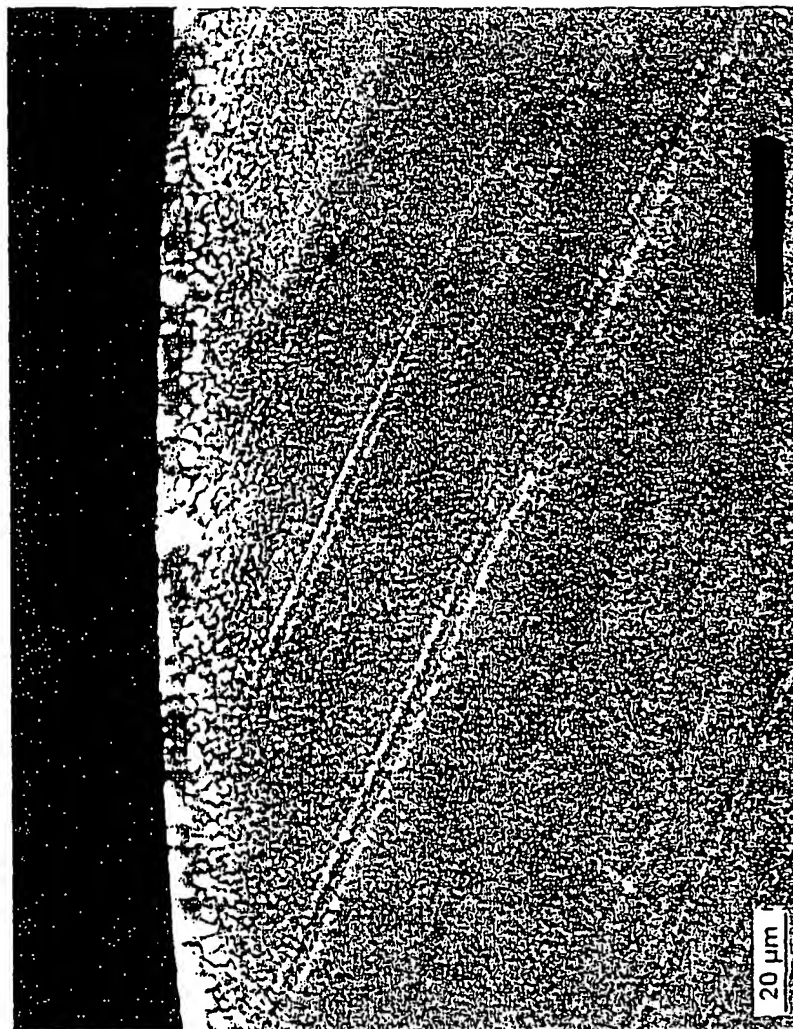


Fig. 2

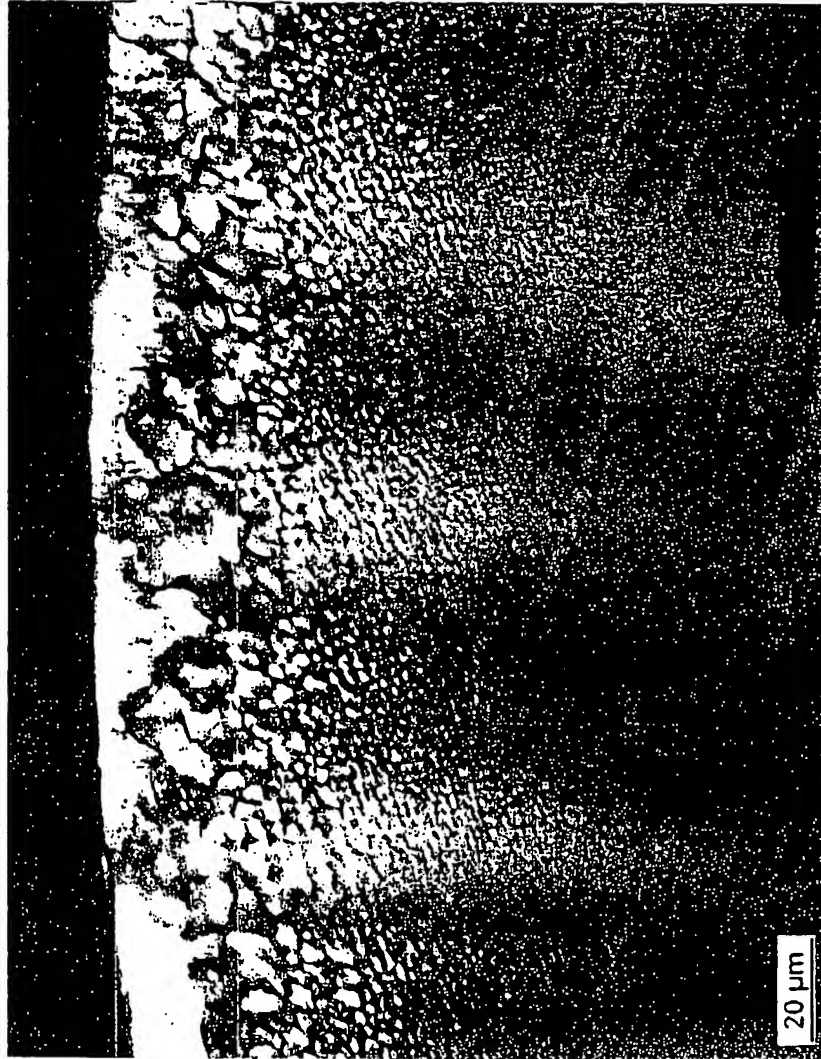


Fig. 3



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29B9/16 B29B13/02 B29B13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 15 937 C (LIPP BERNHARD ;BUSCHER EDMUND (DE)) 10 July 1997 (1997-07-10) column 1, line 8 -column 3, line 14 column 4, line 8 - line 24 abstract; claims 1-7 ---	1,2,4-9, 12,13, 16-21,23
X	US 4 531 308 A (NEILSON JAMES R ET AL) 30 July 1985 (1985-07-30) column 1, line 6 -column 2, line 52 column 3, line 10 - line 52 column 4, line 5 - line 19 abstract --- -/--	1-6, 10-16,23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fageot, P

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 15 120 A (BRUECKNER MASCHBAU) 7 October 1999 (1999-10-07) page 2, line 60 -page 3, line 27 page 4, line 19 - line 31 page 5, line 35 - line 45 abstract; claims 1-14 ----	1-6, 10-20, 23,24
X	US 5 011 648 A (GARVER LAWRENCE E ET AL) 30 April 1991 (1991-04-30) column 5, line 25 - line 59 abstract ----	1-6, 10-13, 16,23
X	DE 195 00 383 A (BUEHLER AG) 11 July 1996 (1996-07-11) the whole document ----	1-6, 10-13, 16,22,23
X	US 5 199 184 A (ROSSE ROGER) 6 April 1993 (1993-04-06) column 1, line 63 -column 3, line 20 column 5, line 40 - line 46 abstract; figure 1 ----	1-6, 10-16, 22,23
X	WO 99 61220 A (EASTMAN CHEM CO) 2 December 1999 (1999-12-02) page 1, line 9 -page 4, line 8 page 5, line 5 -page 7, line 16 abstract; claims 41,42; figure 1 ----	1-7,12, 13,16-21
X	WO 00 56510 A (PORTA STEFANO ;STRAMARE LUCA (IT); COMPER LUCIA (IT); SIPA SPA (IT) 28 September 2000 (2000-09-28) page 1, line 16 -page 4, line 7 abstract; claims 1-4; figures 2,3 ----	1-6, 10-16
X	DE 36 07 412 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18 September 1986 (1986-09-18) abstract; claims 1,8,15 ----	1-6, 10-13,16
A	DE 39 28 360 A (BUNDESREP DEUTSCHLAND) 14 March 1991 (1991-03-14) the whole document ----	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 025 (M-055), 14 February 1981 (1981-02-14) & JP 55 154113 A (MATSUI SEISAKUSHO:KK), 1 December 1980 (1980-12-01) abstract -----	1-24

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19615937	C	10-07-1997	DE 19615937 C1	10-07-1997
			AU 2762797 A	22-10-1997
			WO 9736736 A1	09-10-1997
			EP 0892713 A1	27-01-1999
US 4531308	A	30-07-1985	NONE	
DE 19815120	A	07-10-1999	DE 19815120 A1	07-10-1999
US 5011648	A	30-04-1991	US 5067622 A	26-11-1991
DE 19500383	A	11-07-1996	DE 19500383 A1	11-07-1996
			CN 1135401 A ,B	13-11-1996
			DE 29521563 U1	30-10-1997
			US 5797989 A	25-08-1998
US 5199184	A	06-04-1993	WO 8911073 A1	16-11-1989
			AT 91777 T	15-08-1993
			CH 665473 A5	13-05-1988
			DE 3882531 D1	26-08-1993
			EP 0371971 A1	13-06-1990
			EP 0451546 A2	16-10-1991
			JP 3500501 T	07-02-1991
WO 9961220	A	02-12-1999	EP 1090458 A1	11-04-2001
			JP 2002517115 T	11-06-2002
			WO 9961220 A1	02-12-1999
WO 0056510	A	28-09-2000	IT PN990031 A1	25-09-2000
			WO 0056510 A1	28-09-2000
DE 3607412	A	18-09-1986	BE 904379 A1	30-06-1986
			BR 8600935 A	11-11-1986
			CA 1266361 A1	06-03-1990
			CN 86101424 A ,B	17-09-1986
			DE 3607412 A1	18-09-1986
			DK 108486 A	12-09-1986
			FR 2578547 A1	12-09-1986
			GB 2172601 A ,B	24-09-1986
			IN 169503 A1	26-10-1991
			IN 169380 A1	05-10-1991
			IT 1209973 B	30-08-1989
			JP 1924242 C	25-04-1995
			JP 6051810 B	06-07-1994
			JP 61218638 A	29-09-1986
			KR 9402281 B1	21-03-1994
			NL 8600635 A ,B,	01-10-1986
			SE 468854 B	29-03-1993
			SE 8601012 A	12-09-1986
DE 3928360	A	14-03-1991	DE 3928360 A1	14-03-1991
JP 55154113	A	01-12-1980	JP 1483137 C	27-02-1989
			JP 63028767 B	09-06-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B29B9/16 B29B13/02 B29B13/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 15 937 C (LIPP BERNHARD ;BUSCHER EDMUND (DE)) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Spalte 1, Zeile 8 -Spalte 3, Zeile 14 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 24 Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 ---	1,2,4-9, 12,13, 16-21,23
X	US 4 531 308 A (NEILSON JAMES R ET AL) 30. Juli 1985 (1985-07-30) Spalte 1, Zeile 6 -Spalte 2, Zeile 52 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 52 Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 19 Zusammenfassung --- -/--	1-6, 10-16,23



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fageot, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 15 120 A (BRUECKNER MASCHBAU) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 2, Zeile 60 -Seite 3, Zeile 27 Seite 4, Zeile 19 - Zeile 31 Seite 5, Zeile 35 - Zeile 45 Zusammenfassung; Ansprüche 1-14 ---	1-6, 10-20, 23,24
X	US 5 011 648 A (GARVER LAWRENCE E ET AL) 30. April 1991 (1991-04-30) Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 59 Zusammenfassung ---	1-6, 10-13, 16,23
X	DE 195 00 383 A (BUEHLER AG) 11. Juli 1996 (1996-07-11) das ganze Dokument ---	1-6, 10-13, 16,22,23
X	US 5 199 184 A (ROSSE ROGER) 6. April 1993 (1993-04-06) Spalte 1, Zeile 63 -Spalte 3, Zeile 20 Spalte 5, Zeile 40 - Zeile 46 Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	1-6, 10-16, 22,23
X	WO 99 61220 A (EASTMAN CHEM CO) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 1, Zeile 9 -Seite 4, Zeile 8 Seite 5, Zeile 5 -Seite 7, Zeile 16 Zusammenfassung; Ansprüche 41,42; Abbildung 1 ---	1-7,12, 13,16-21
X	WO 00 56510 A (PORTA STEFANO ;STRAMARE LUCA (IT); COMPER LUCIA (IT); SIPA SPA (IT) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 1, Zeile 16 -Seite 4, Zeile 7 Zusammenfassung; Ansprüche 1-4; Abbildungen 2,3 ---	1-6, 10-16
X	DE 36 07 412 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18. September 1986 (1986-09-18) Zusammenfassung; Ansprüche 1,8,15 ---	1-6, 10-13,16
A	DE 39 28 360 A (BUNDESREP DEUTSCHLAND) 14. März 1991 (1991-03-14) das ganze Dokument ---	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 025 (M-055), 14. Februar 1981 (1981-02-14) & JP 55 154113 A (MATSUI SEISAKUSHO:KK), 1. Dezember 1980 (1980-12-01) Zusammenfassung -----	1-24

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19615937	C	10-07-1997	DE	19615937 C1	10-07-1997
			AU	2762797 A	22-10-1997
			WO	9736736 A1	09-10-1997
			EP	0892713 A1	27-01-1999
US 4531308	A	30-07-1985	KEINE		
DE 19815120	A	07-10-1999	DE	19815120 A1	07-10-1999
US 5011648	A	30-04-1991	US	5067622 A	26-11-1991
DE 19500383	A	11-07-1996	DE	19500383 A1	11-07-1996
			CN	1135401 A ,B	13-11-1996
			DE	29521563 U1	30-10-1997
			US	5797989 A	25-08-1998
US 5199184	A	06-04-1993	WO	8911073 A1	16-11-1989
			AT	91777 T	15-08-1993
			CH	665473 A5	13-05-1988
			DE	3882531 D1	26-08-1993
			EP	0371971 A1	13-06-1990
			EP	0451546 A2	16-10-1991
			JP	3500501 T	07-02-1991
WO 9961220	A	02-12-1999	EP	1090458 A1	11-04-2001
			JP	2002517115 T	11-06-2002
			WO	9961220 A1	02-12-1999
WO 0056510	A	28-09-2000	IT	PN990031 A1	25-09-2000
			WO	0056510 A1	28-09-2000
DE 3607412	A	18-09-1986	BE	904379 A1	30-06-1986
			BR	8600935 A	11-11-1986
			CA	1266361 A1	06-03-1990
			CN	86101424 A ,B	17-09-1986
			DE	3607412 A1	18-09-1986
			DK	108486 A	12-09-1986
			FR	2578547 A1	12-09-1986
			GB	2172601 A ,B	24-09-1986
			IN	169503 A1	26-10-1991
			IN	169380 A1	05-10-1991
			IT	1209973 B	30-08-1989
			JP	1924242 C	25-04-1995
			JP	6051810 B	06-07-1994
			JP	61218638 A	29-09-1986
			KR	9402281 B1	21-03-1994
			NL	8600635 A ,B,	01-10-1986
			SE	468854 B	29-03-1993
			SE	8601012 A	12-09-1986
DE 3928360	A	14-03-1991	DE	3928360 A1	14-03-1991
JP 55154113	A	01-12-1980	JP	1483137 C	27-02-1989
			JP	63028767 B	09-06-1988